



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07C 45/33, 47/22, 51/215, 57/04, B01J 23/00</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/20590</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. April 1999 (29.04.99)</p>																	
<table border="0" style="width: 100%;"><tr><td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"><p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/06301</p><p>(22) Internationales Anmeldedatum: 5. Oktober 1998 (05.10.98)</p><p>(30) Prioritätsdaten:</p><table border="0" style="width: 100%;"><tr><td style="width: 33%;">197 46 210.3</td><td style="width: 33%;">21. Oktober 1997 (21.10.97)</td><td style="width: 33%;">DE</td></tr><tr><td>197 46 667.2</td><td>23. Oktober 1997 (23.10.97)</td><td>DE</td></tr><tr><td>197 51 046.9</td><td>19. November 1997 (19.11.97)</td><td>DE</td></tr><tr><td>197 53 817.7</td><td>4. Dezember 1997 (04.12.97)</td><td>DE</td></tr><tr><td>198 07 079.9</td><td>20. Februar 1998 (20.02.98)</td><td>DE</td></tr></table><p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p><p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JACHOW, Harald [DE/DE]; Nibelungenstrasse 66, D-64625 Bensheim (DE). TENTEN, Andreas [DE/DE]; Schillerstrasse 4, D-67487 Maikammer (DE). UNVERRICHT, Signe [DE/DE]; Gartenfeldstrasse 23, D-68169 Mannheim (DE). ARNOLD, Heiko [DE/DE]; A 2.8, D-68159 Mannheim (DE).</p><p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p></td><td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"><p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p><p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p></td></tr></table>			<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/06301</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 5. Oktober 1998 (05.10.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten:</p> <table border="0" style="width: 100%;"><tr><td style="width: 33%;">197 46 210.3</td><td style="width: 33%;">21. Oktober 1997 (21.10.97)</td><td style="width: 33%;">DE</td></tr><tr><td>197 46 667.2</td><td>23. Oktober 1997 (23.10.97)</td><td>DE</td></tr><tr><td>197 51 046.9</td><td>19. November 1997 (19.11.97)</td><td>DE</td></tr><tr><td>197 53 817.7</td><td>4. Dezember 1997 (04.12.97)</td><td>DE</td></tr><tr><td>198 07 079.9</td><td>20. Februar 1998 (20.02.98)</td><td>DE</td></tr></table> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JACHOW, Harald [DE/DE]; Nibelungenstrasse 66, D-64625 Bensheim (DE). TENTEN, Andreas [DE/DE]; Schillerstrasse 4, D-67487 Maikammer (DE). UNVERRICHT, Signe [DE/DE]; Gartenfeldstrasse 23, D-68169 Mannheim (DE). ARNOLD, Heiko [DE/DE]; A 2.8, D-68159 Mannheim (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>	197 46 210.3	21. Oktober 1997 (21.10.97)	DE	197 46 667.2	23. Oktober 1997 (23.10.97)	DE	197 51 046.9	19. November 1997 (19.11.97)	DE	197 53 817.7	4. Dezember 1997 (04.12.97)	DE	198 07 079.9	20. Februar 1998 (20.02.98)	DE	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/06301</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 5. Oktober 1998 (05.10.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten:</p> <table border="0" style="width: 100%;"><tr><td style="width: 33%;">197 46 210.3</td><td style="width: 33%;">21. Oktober 1997 (21.10.97)</td><td style="width: 33%;">DE</td></tr><tr><td>197 46 667.2</td><td>23. Oktober 1997 (23.10.97)</td><td>DE</td></tr><tr><td>197 51 046.9</td><td>19. November 1997 (19.11.97)</td><td>DE</td></tr><tr><td>197 53 817.7</td><td>4. Dezember 1997 (04.12.97)</td><td>DE</td></tr><tr><td>198 07 079.9</td><td>20. Februar 1998 (20.02.98)</td><td>DE</td></tr></table> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JACHOW, Harald [DE/DE]; Nibelungenstrasse 66, D-64625 Bensheim (DE). TENTEN, Andreas [DE/DE]; Schillerstrasse 4, D-67487 Maikammer (DE). UNVERRICHT, Signe [DE/DE]; Gartenfeldstrasse 23, D-68169 Mannheim (DE). ARNOLD, Heiko [DE/DE]; A 2.8, D-68159 Mannheim (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>	197 46 210.3	21. Oktober 1997 (21.10.97)	DE	197 46 667.2	23. Oktober 1997 (23.10.97)	DE	197 51 046.9	19. November 1997 (19.11.97)	DE	197 53 817.7	4. Dezember 1997 (04.12.97)	DE	198 07 079.9	20. Februar 1998 (20.02.98)	DE	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>			
197 46 210.3	21. Oktober 1997 (21.10.97)	DE																	
197 46 667.2	23. Oktober 1997 (23.10.97)	DE																	
197 51 046.9	19. November 1997 (19.11.97)	DE																	
197 53 817.7	4. Dezember 1997 (04.12.97)	DE																	
198 07 079.9	20. Februar 1998 (20.02.98)	DE																	
<p>(54) Title: METHOD OF HETEROGENEOUS CATALYZED VAPOR-PHASE OXIDATION OF PROPANE TO ACROLEIN AND/OR ACRYLIC ACID</p> <p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN DER HETEROGEN KATALYSIERTEN GASPHASENOXIDATION VON PROPAN ZU ACROLEIN UND/ODER ACRYLSÄURE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to a method of heterogeneous catalyzed vapor-phase oxidation in which a reaction gas initial mixture comprised of propane, molecular oxygen and optionally of inert gas is conducted over a fixed-bed catalyst at a temperature ranging from 300 to 500 °C.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Ein Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation, bei dem man ein aus Propan, molekularem Sauerstoff und gegebenenfalls Inertgas bestehendes Reaktionsgasausgangsgemisch bei einer Temperatur von 300 bis 500 °C über einen Festbettkatalysator führt.</p>																			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propan zu Acrolein und/oder Acrylsäure

5 Beschreibung

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propan zu Acrolein und/oder Acrylsäure, bei dem man ein aus Propan, molekularem Sauerstoff und gegebenenfalls Inertgas bestehendes Reaktionsgasausgangsgemisch bei einer Temperatur von 300 bis 500°C über einen Festbettkatalysator führt.

Acrolein und Acrylsäure sind bedeutende Zwischenprodukte, die beispielsweise im Rahmen der Herstellung von Wirkstoffen und Polymerisaten Verwendung finden.

Das gegenwärtig überwiegend angewandte Verfahren zur großtechnischen Herstellung von Acrolein und/oder Acrylsäure bildet die gasphasenkatalytische Oxidation von Propen (z.B. EP-A 575 897), wobei das Propen überwiegend als Nebenprodukt der Ethylenherstellung durch Steamcracken von Naphta erzeugt wird.

Da die sonstigen Anwendungsgebiete des Propens, z.B. die Herstellung von Polypropylen, sich immer weiter ausdehnen, wäre es vorteilhaft, über ein großtechnisch anwendbares, wettbewerbsfähiges, Verfahren zur Herstellung von Acrolein und/oder Acrylsäure zu verfügen, dessen Rohstoffbasis nicht Propen sondern das z.B. als Erdgasbestandteil in großen Mengen natürlich vorkommende Propan ist.

In der EP-A 117146 wird vorgeschlagen, Acrylsäure aus Propan dadurch herzustellen, daß man in einer ersten Stufe Propan durch heterogene katalytische Dehydrierung unter Ausschluß von molekularem Sauerstoff in einen Propylen enthaltenden Produktstrom überführt und diesen zur Oxidation des darin enthaltenen Propens mittels molekularem Sauerstoff zu Acrolein und/oder Acrylsäure in nachfolgenden Oxidationsstufen über geeignete Oxidationskatalysatoren leitet.

Nachteilig an dieser Verfahrensweise ist, daß sie in notwendiger Weise mehrerer Reaktionsstufen bedarf, wobei die einzelnen Reaktionsstufen bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen verwirklicht werden müssen.

Weiterhin ist die vorgenannte Verfahrensweise insofern von Nachteil, als der für die nicht oxidative Dehydrierung des Propans benötigte Katalysator durch Kohlenstoffablagerungen relativ rasch

desaktiviert und regeneriert werden muß. Da das Dehydrierproduktgemisch auch Wasserstoff enthält, bezweifelt die CN-A 1105352 ferner die Möglichkeit einer unmittelbaren Weiterleitung des Dehydrierproduktgemisches in eine nachfolgende Oxidationsstufe.

5

Die CN-A 1105352 sowie Y. Moro-oka in Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis, 19 - 24 July, 1992, Budapest, Hungary, 1993, Elsevier Science Publishers B. V., S. 1982 bis 1986, empfehlen, Propan zunächst in einer homogenen
10 oxidativen Dehydrierung partiell in Propen zu wandeln und dieses ohne vorherige Abtrennung in anschließenden heterogen katalysierten Oxidationsstufen in Acrolein und/oder Acrylsäure überzuführen. Nachteilig an dieser Verfahrensweise ist, daß einerseits auch im Rahmen einer homogenen oxidativen Dehydrierung von
15 Propan zu Propen Kohlenstoffbildung einhergeht und daß auch die Selektivität der Wertproduktbildung (Acrolein und/oder Acrylsäure) bei einer solchen Verfahrensweise nicht zu befriedigen vermag. So beträgt in der CN-A 1105352 die durch homogene oxidative Dehydrierung erzielte Selektivität der Propenbildung
20 in den Ausführungsbeispielen bereits nur ≤ 40 Vol.-% und auch Moro-oka ist auf Selektivitäten der Acroleinbildung, bezogen auf umgesetztes Propan, von 64 mol-% beschränkt.

Es wurde auch schon vorgeschlagen, eine heterogen katalysierte
25 oxidative Dehydrierung von Propan (mit ihr geht nicht notwendigerweise Kohlenstoffbildung einher) mit einer nachfolgenden heterogen katalysierten Oxidation des so erzeugten Propens zu Acrolein und/Acrylsäure zu koppeln (z.B. 210th ACS National Meeting, Chicago, August 20 - 24, 1995 oder WO 97/36849). Nähere
30 Angaben über die Art und Weise der Kopplung (in der Regel erfordern beide Reaktionsschritte nicht miteinander vereinbare Reaktionsbedingungen) wurden jedoch nicht gemacht. Die CN-A 1105352 rät sogar dezidiert von einer solchen Kopplung ab, da die bei vernünftigen Propanumsätzen erreichbaren
35 Selektivitäten der Propenbildung bei einer heterogen katalysierten oxidativen Dehydrierung nicht über diejenigen bei einer homogenen oxidativen Dehydrierung hinausgingen.

In Topics in Catalysis 3(1996) wird auf S. 265 bis 275 über die
40 heterogen katalysierte oxidative Dehydrierung von Propan zu Propen an Cobalt- und Magnesiummolybdaten berichtet. Nachteilig an der Verfahrensweise der vorgenannten Referenz ist, daß sie, vermutlich zur Gewährleistung einer befriedigenden Selektivität der Propenbildung, in hoher Verdünnung durchgeführt wird, d.h.,
45 daß das Propan und molekularen Sauerstoff enthaltende Reaktionsgasausgangsgemisch zu 75 Vol.-% aus molekularem Stickstoff (Inertgas) besteht. Ein solch hoher Inertgasanteil vermag nicht

3

zur Kopplung mit einer nachfolgenden Propenoxidation anzuregen, mindert er doch die bei einfachem Durchgang erzielbaren Acrolein- und/oder Acrylsäure-Raum-Zeit-Ausbeuten. Ferner erschwert ein solcher Stickstoffanteil eine im Anschluß an die Propenoxidation
5 gegebenenfalls beabsichtigte Rückführung von nicht umgesetztem Propan und/oder Propen nach erfolgter Acrolein- und/oder Acrylsäureabtrennung.

In Journal of Catalysis 167, 550 - 559 (1997) wird ebenfalls über
10 die heterogen katalysierte oxidative Dehydrierung von Propan zu Propan an Molybdaten berichtet. Nachteilig an der Verfahrensweise dieser Referenz ist, daß sie ebenfalls die Verwendung eines Reaktionsgasausgangsgemisches empfiehlt, dessen Anteil an molekularem Stickstoff 70 Vol.-% beträgt. Ferner fordert vorgenannte
15 Referenz eine Dehydriertemperatur von 560°C. Eine solch hohe Dehydriertemperatur vermag ebenfalls nicht zur Kopplung mit einer nachfolgenden heterogen katalysierten Propenoxidation anzuregen, da sie die zu einer oxidativen Propenumwandlung zu Acrolein und/oder Acrylsäure üblicherweise eingesetzten Multimetalloxidativ-
20 massen schädigt.

In Journal of Catalysis 167, 560 - 569 (1997) wird ebenfalls eine Dehydriertemperatur von 560°C für eine heterogen katalysierte oxidative Dehydrierung empfohlen. In entsprechender Weise
25 empfiehlt auch die DE-A 19530454 oberhalb von 500°C liegende Temperaturen für eine heterogen katalysierte oxidative Dehydrierung von Propan zu Propan.

Desweiteren wird in der Literatur über Versuche einer heterogen
30 katalysierten Direktoxidation von Propan zu Acrolein und/oder Acrylsäure berichtet (z.B. Tagungsband, 210th ACS National Meeting, Chicago, August 20 - 24, 1995, FR-A 2693384 sowie 3rd World Congress on Oxidation Catalysis, R.K. Grasselli, S.T. Oyama, A.M. Gaffney and J.E. Lyons (Editors), 1997 Elsevier
35 Science B.V., S. 375 - 382), doch vermag auch in diesen Arbeiten entweder die berichtete Selektivität der Acrolein- und/oder Acrylsäurebildung und/oder die berichtete Ausbeute an Acrolein- und/oder Acrylsäure bei einfachem Durchgang nicht zu befriedigen.

40 Die EP-B 608838 betrifft ebenfalls die heterogen katalysierte Direktoxidation von Propan zu Acrylsäure. Nachteilig an der EP-B 608838 ist jedoch, daß die in dieser Schrift beispielhaft berichteten Selektivitäten der Acrylsäurebildung nicht nacharbeitbar sind. So ergaben diesseitige Nacharbeitungen eine
45 verschwindende Selektivität der Acrylsäurebildung. Statt dessen wurde bei der Nacharbeitung dieser Beispiele Acroleinbildung

gefunden, wobei die Selektivität der Acroleinbildung jedoch ≤ 30 mol.-% betrug.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, ein
 5 Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propan zu Acrolein und/oder Acrylsäure, bei dem man ein aus Propan, molekularem Sauerstoff und gegebenenfalls Inertgas bestehendes Reaktionsgasausgangsgemisch bei einer Temperatur von 300 bis 500°C über einen Festbettkatalysator führt, zur Verfügung
 10 zu stellen, das die Nachteile der im Stand der Technik beschriebenen und/oder empfohlenen Verfahrensweisen nicht aufweist.

Demgemäß wurde ein Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propan zu Acrolein und/oder Acrylsäure, bei
 15 dem man ein aus Propan, molekularem Sauerstoff und gegebenenfalls Inertgas bestehendes Reaktionsgasausgangsgemisch bei einer Temperatur von 300 bis 500°C über einen Festbettkatalysator führt, gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß der Festbettkatalysator aus zwei räumlich aufeinanderfolgend angeordneten Kataly-
 20 satorschüttungen A, B besteht, mit der Maßgabe, daß die Aktivmasse der Schüttung A wenigstens ein Multimetalloxid der allgemeinen Formel I



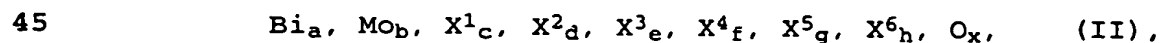
mit $M^1 =$ Co, Ni, Mg, Zn, Mn und/oder Cu, vorzugsweise Co, Ni und/oder Mg, besonders bevorzugt Co und/oder Ni,

30 $M^2 =$ W, V, Te, Nb, P, Cr, Fe, Sb, Ce, Sn und/oder La, vorzugsweise Sn, W, P, Sb und/oder Cr, besonders bevorzugt W, Sn und/oder Sb,

35 $a =$ 0,5 bis 1,5, vorzugsweise 0,7 bis 1,2, besonders bevorzugt 0,9 bis 1,0,

$b =$ 0 bis 0,5, vorzugsweise >0 bis 0,5 und besonders bevorzugt 0,01 bis 0,3 sowie

40 $x =$ eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in I bestimmt wird, und die Aktivmasse der Schüttung B wenigstens ein Multimetalloxid der allgemeinen Formel II

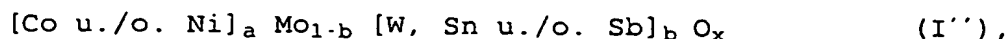


mit

- $X^1 =$ W, V und/oder Te, vorzugsweise W und/oder V
 $X^2 =$ Erdalkalimetall, Co, Ni, Zn, Mn, Cu, Cd, Sn und/oder Hg,
 5 vorzugsweise Co, Ni, Zn und/oder Cu, besonders bevorzugt Co, Ni und/oder Zn,
 $X^3 =$ Fe, Cr und/oder Ce, vorzugsweise Fe und/oder Cr,
 $X^4 =$ P, As, Sb und/oder B, vorzugsweise P und/oder Sb,
 $X^5 =$ Alkalimetall, Tl und/oder Sn, vorzugsweise K und/oder Na,
 10 $X^6 =$ seltenes Erdmetall, Ti, Zr, Nb, Ta, Re, Ru, Rh, Ag, Au, Al, Ga, In, Si, Ge, Th und/oder U, vorzugsweise Si, Zr, Al, Ag, Nb und/oder Ti,
- $a' =$ 0,01 bis 8, vorzugsweise 0,3 bis 4 und besonders bevorzugt
 15 0,5 bis 2,
 $b' =$ 0,1 bis 30, vorzugsweise 0,5 bis 15 und besonders bevorzugt 10 bis 13,
 $c' =$ 0 bis 20, vorzugsweise 0,1 bis 10 und besonders bevorzugt 0,5 bis 3,
 20 $d' =$ 0 bis 20, vorzugsweise 2 bis 15 und besonders bevorzugt 3 bis 10,
 $e' =$ 0 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 10 und besonders bevorzugt 1 bis 7,
 $f' =$ 0 bis 6, vorzugsweise 0 bis 1,
 25 $g' =$ 0 bis 4, vorzugsweise 0,01 bis 1,
 $h' =$ 0 bis 15, vorzugsweise 1 bis 15 und
 $x' =$ eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in II bestimmt wird,
- 30 ist und wobei das Reaktionsgasausgangsgemisch aus ≥ 50 Vol.-% Propan, ≥ 15 Vol.-% O_2 und 0 bis 35 Vol.-% Inertgas besteht und die Katalysatorschüttungen A, B in der Abfolge erst A, dann B, durchströmt.
- 35 Bevorzugte Multimetalloxide I sind demnach solche der allgemeinen Formel I'
- $$[Co, Ni \text{ u./o. } Mg]_a Mo_{1-b} [Sn, W, P, Sb \text{ u./o. } Cr]_b O_x \quad (I'),$$
- 40 mit $a =$ 0,5 bis 1,5, vorzugsweise 0,7 bis 1,2, besonders bevorzugt 0,9 bis 1,0,
 $b =$ 0 bis 0,5, vorzugsweise >0 bis 0,5 und besonders bevorzugt 0,01 bis 0,3 sowie
 x eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der
 45 von Sauerstoff verschiedenen Elemente I' bestimmt wird.

6

Besonders bevorzugte Multimetalloxide I sind solche der allgemeinen Formel I''

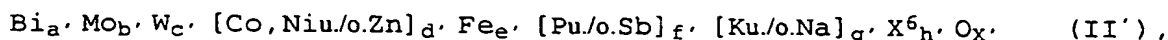


5

mit den vorstehenden Bedeutungen für a, b und x.

Bevorzugte Multimetalloxide II sind solche der allgemeinen Formel II'

10



wobei X^6 und die stöchiometrischen Koeffizienten die Bedeutung gemäß der allgemeinen Formel II besitzen.

15

Besonders bevorzugte Multimetalloxide II' sind jene mit $\text{X}^6 = \text{Si}$, Zr, Al, Nb, Ag u./o. Ti, unter denen wiederum jene mit $\text{X}^6 = \text{Si}$ bevorzugt sind.

Ferner ist es günstig, wenn $e' = 0,5$ bis 10 ist, was insbesondere dann gilt, wenn $\text{X}^6 = \text{Si}$.

Vorgenanntes gilt vor allem dann, wenn die Multimetalloxidmassen II' gemäß der EP-B 575897 hergestellt werden.

Besonders vorteilhafte Katalysatorschüttungspaare A, B sind die Kombinationen I', II' sowie I'', II'. Dies gilt vor allem dann, wenn $\text{X}^6 = \text{Si}$ und $e' = 0,5$ bis 10.

Mit Vorteil wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren das Reaktionsgasausgangsgemisch bei einer Temperatur von 325 bis 480 bzw. 450°C, vorzugsweise bei 350 bis 420°C und besonders bevorzugt bei 350 bis 400°C über den aus Katalysatorschüttungen A, B bestehenden Festbettkatalysator geführt. Im Normalfall weisen die Katalysatorschüttungen A, B identische Temperaturen auf.

Handelt es sich bei dem verwendeten Katalysatorschüttungspaar A, B um eine Kombination I', II' oder I'', II', beträgt die Reaktionstemperatur in beiden Schüttungen mit Vorteil 350 bis 420, häufig 350 bis 400°C.

Ferner umfaßt das Reaktionsgasausgangsgemisch mit Vorteil ≤ 30 Vol.-%, vorzugsweise ≤ 20 Vol.-% und besonders bevorzugt ≤ 10 Vol.-% bzw. ≤ 5 Vol.-% Inertgas. Selbstverständlich kann das Reaktionsgasausgangsgemisch auch kein Inertgas umfassen. Unter Inertgas werden hier solche Gase verstanden, deren Umsatz beim

Durchgang durch den erfindungsgemäß zu verwendenden Festbett-

katalysator ≤ 5 mol-% beträgt. Als Inertgas kommen z.B. H_2O , CO_2 , CO , N_2 und/oder Edelgase in Betracht.

Weiterhin enthält das Reaktionsgasausgangsgemisch zweckmäßig
5 ≥ 60 Vol.-%, oder ≥ 70 Vol.-%, oder ≥ 80 Vol.-% Propan. Generell
liegt der Propangehalt des erfindungsgemäß einzusetzenden
Reaktionsgasausgangsgemisches bei ≤ 85 Vol.-%, häufig bei ≤ 83 oder
 ≤ 82 oder ≤ 81 oder ≤ 80 Vol.-%. Der Gehalt des Reaktionsgas-
ausgangsgemisches an molekularem Sauerstoff kann beim erfindungs-
10 gemäßen Verfahren bis zu 35 Vol.-% betragen. Mit Vorteil liegt er
bei wenigstens 20 Vol.-% oder bei wenigstens 25 Vol.-%.
Erfindungsgemäß günstige Reaktionsgasausgangsgemische enthalten
 ≥ 65 Vol.-% und ≤ 85 Vol.-% Propan sowie ≥ 15 Vol.-% und ≤ 35 Vol.-%
molekularen Sauerstoff. Erfindungsgemäß von Vorteil (im Hinblick
15 auf Selektivität und Umsatz) ist, wenn das Molverhältnis von
Propan zu molekularem Sauerstoff im Reaktionsausgangsgemisch
 $< 5:1$, bevorzugt $\leq 4,75:1$, besser $\leq 4,5:1$ und besonders bevorzugt
 $\leq 4:1$ beträgt. In der Regel wird vorgenanntes Verhältnis $\geq 1:1$ bzw.
 $\geq 2:1$ betragen.

20

Prinzipiell können erfindungsgemäß geeignete Aktivmassen I in
einfacher Weise dadurch hergestellt werden, daß man von geeigne-
ten Quellen ihrer elementaren Konstituenten ein möglichst inni-
ges, vorzugsweise feinteiliges, ihrer Stöchiometrie entsprechend
25 zusammengesetztes, Trockengemisch erzeugt und diese bei Tempera-
turen von 450 bis 1000°C calciniert. Die Calcination kann sowohl
unter Inertgas als auch unter einer oxidativen Atmosphäre wie
z.B. Luft (Gemisch aus Inertgas und Sauerstoff) sowie auch unter
reduzierender Atmosphäre (z.B.-Gemisch aus Inertgas, Sauerstoff
30 und NH_3 , CO und/oder H_2) erfolgen. Die Calcinationsdauer kann ei-
nige Minuten bis einige Stunden betragen und nimmt üblicherweise
mit der Temperatur ab. Als Quellen für die elementaren Konstitu-
enten der Multimetallloxidaktivmassen I kommen solche Verbindungen
in Betracht, bei denen es sich bereits um Oxide handelt und/oder
35 solche Verbindungen, die durch Erhitzen, wenigstens in Anwesen-
heit von Sauerstoff, in Oxide überführbar sind.

Neben den Oxiden kommen als solche Ausgangsverbindungen vor
allem Halogenide, Nitrate, Formiate, Oxalate, Citrate, Acetate,
40 Carbonate, Aminkomplexsalze, Ammonium-Salze und/oder Hydroxide
in Betracht (Verbindungen wie NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4NO_3 , NH_4CHO_2 ,
 CH_3COOH , $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$ und/oder Ammoniumoxalat, die spätestens beim
späteren Calcinieren zu vollständig gasförmig entweichenden
Verbindungen zerfallen und/oder zersetzt werden können, können
45 in das innige Trockengemisch zusätzlich eingearbeitet werden).
Das innige Vermischen der Ausgangsverbindungen zur Herstellung
von Multimetallloxidmassen I kann in trockener oder in nasser Form

erfolgen. Erfolgt es in trockener Form, so werden die Ausgangs-
verbindungen zweckmäßigerweise als feinteilige Pulver eingesetzt
und nach dem Mischen und gegebenenfalls Verdichten der Calci-
nierung unterworfen. Vorzugsweise erfolgt das innige Vermischen
5 jedoch in nasser Form. Üblicherweise werden dabei die Ausgangs-
verbindungen in Form einer wäßrigen Lösung und/oder Suspension
miteinander vermischt. Besonders innige Trockengemische werden
beim beschriebenen Mischverfahren dann erhalten, wenn ausschließ-
lich von in gelöster Form vorliegenden Quellen der elementaren
10 Konstituenten ausgegangen wird. Als Lösungsmittel wird bevorzugt
Wasser eingesetzt. Anschließend wird die erhaltene wäßrige Masse
getrocknet, wobei der Trocknungsprozeß vorzugsweise durch Sprüh-
trocknung der wäßrigen Mischung mit Austrittstemperaturen von 100
bis 150°C erfolgt. Besonders geeignete Ausgangsverbindungen des
15 Mo, V, W und Nb sind deren Oxoverbindungen (Molybdate, Vanadate,
Wolframate und Niobate) bzw. die von diesen abgeleiteten Säuren.
Dies gilt insbesondere für die entsprechenden Ammonium-
verbindungen (Ammoniummolybdat, Ammoniumvanadat, Ammoniumwolfra-
mat).

20

Die Multimetalloxidmassen I können für das erfindungsgemäße Ver-
fahren sowohl in Pulverform als auch zu bestimmten Katalysator-
geometrien geformt eingesetzt werden, wobei die Formgebung vor
oder nach der abschließenden Calcination erfolgen kann. Bei-
25 spielsweise können aus der Pulverform der Aktivmasse oder ihrer
uncalcinierten Vorläufermasse durch Verdichten zur gewünschten
Katalysatorgeometrie (z.B. durch Tablettieren, Extrudieren oder
Strangpressen) Vollkatalysatoren hergestellt werden, wobei
gegebenenfalls Hilfsmittel wie z.B. Graphit oder Stearinsäure als
30 Gleitmittel und/oder Formhilfsmittel und Verstärkungsmittel wie
Mikrofasern aus Glas, Asbest, Siliciumcarbid oder Kaliumtitanat
zugesetzt werden können. Geeignete Vollkatalysatorgeometrien sind
z.B. Vollzylinder oder Hohlzylinder mit einem Außendurchmesser
und einer Länge von 2 bis 10 mm. Im Fall der Hohlzylinder ist
35 eine Wandstärke von 1 bis 3 mm zweckmäßig. Selbstverständlich
kann der Vollkatalysator auch Kugelgeometrie aufweisen, wobei
der Kugeldurchmesser 2 bis 10 mm betragen kann.

Selbstverständlich kann die Formgebung der pulverförmigen
40 Aktivmasse oder ihrer pulverförmigen, noch nicht calcinierten,
Vorläufermasse auch durch Aufbringen auf vorgeformte inerte
Katalysatorträger erfolgen. Die Beschichtung der Trägerkörper zur
Herstellung der Schalenkatalysatoren wird in der Regel in einem
geeigneten drehbaren Behälter ausgeführt, wie er z.B. aus der
45 DE-A 2909671 oder aus der EP-A 293859 bekannt ist. Zweckmäßiger-
weise kann zur Beschichtung der Trägerkörper die aufzubringende
Pulvermasse befeuchtet und nach dem Aufbringen, z.B. mittels

heißer Luft, wieder getrocknet werden. Die Schichtdicke der auf den Trägerkörper aufgetragenen Pulvermasse wird zweckmäßigerweise im Bereich 50 bis 500 µm, bevorzugt im Bereich 150 bis 250 µm liegend, gewählt.

5

Als Trägermaterialien können dabei übliche poröse oder unporöse Aluminiumoxide, Siliciumdioxid, Thoriumdioxid, Zirkondioxid, Siliciumcarbid oder Silicate wie Magnesium- oder Aluminiumsilikat verwendet werden. Die Trägerkörper können regelmäßig oder unregelmäßig geformt sein, wobei regelmäßig geformte Trägerkörper mit deutlich ausgebildeter Oberflächenrauigkeit, z.B. Kugeln oder Hohlzylinder, bevorzugt werden. Geeignet ist die Verwendung von im wesentlichen unporösen, oberflächenrauen, kugelförmigen Trägern aus Steatit, deren Durchmesser 1 bis 8 mm, bevorzugt 4 bis 5 mm beträgt.

Bezüglich der Herstellung der Multimetalloxidmassen II gilt das für die Multimetalloxidmassen I Gesagte. Allerdings beträgt die angewandte Calcinationstemperatur in der Regel 350 bis 650°C. Besonders bevorzugte Multimetalloxidmassen II sind die in der EP-B 575897 offenbarten Multimetalloxidmassen I, insbesondere deren bevorzugte Ausführungsvarianten. Sie sind dadurch charakterisiert, daß zunächst aus Teilmengen der elementaren Konstituenten Multimetalloxide vorgebildet und im weiteren Herstellungsverlauf als Elementquelle eingesetzt werden.

In anwendungstechnisch zweckmäßiger Weise erfolgt die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in Rohrbündelreaktoren wie sie z.B. in der EP-A 700893 und in der EP-A 700714 beschrieben sind. In den Metallrohren (in der Regel aus Edelstahl) befindet sich der erfindungsgemäß zu verwendende Festbettkatalysator und um die Metallrohre wird ein Temperiermedium, in der Regel eine Salzschnmelze, geführt. D.h., in einfachster Weise enthält jedes Reaktionsrohr die beiden erfindungsgemäß zu verwendenden Katalysatorschüttungen A, B unmittelbar aufeinanderfolgend angeordnet. Das Verhältnis der Schüttvolumina der beiden Katalysatorschüttungen A, B beträgt erfindungsgemäß vorteilhaft 1:10 bis 10:1, vorzugsweise 1:5 bis 5:1 und besonders bevorzugt 1:2 bis 2:1, häufig 1:1. Der Reaktionsdruck beträgt im allgemeinen $\geq 0,5$ bar. Im Regelfall wird der Reaktionsdruck 100 bar nicht überschreiten, d.h. $\geq 0,5$ bis 100 bar betragen. Zweckmäßig beträgt Reaktionsdruck häufig > 1 bis 50 bzw. > 1 bis 20 bar. Bevorzugt liegt der Reaktionsdruck bei $\geq 1,25$ bzw. $\geq 1,5$ oder $\geq 1,75$ bzw. ≥ 2 bar. Häufig wird dabei die Obergrenze von 10 bzw. 20 bar nicht überschritten. Selbstverständlich kann der Reaktionsdruck auch 1 bar betragen (vorstehende Aussagen bezüglich des Reaktionsdruckes gelten für das erfindungsgemäße Verfahren ganz

- generell). Ferner wird die Belastung mit Vorteil so gewählt, daß die Verweilzeit des Reaktionsgasgemisches über die beiden Katalysatorschüttungen A, B 0,5 bis 20 sec, bevorzugt 1 bis 10 sec, besonders bevorzugt 1 bis 4 sec und häufig 3 sec beträgt.
- 5 Im Produktgemisch des erfindungsgemäßen Verfahrens enthaltenes Propan und/oder Propen kann abgetrennt und in die erfindungsgemäße Gasphasenoxidation rückgeführt werden. Ferner kann sich an das erfindungsgemäße Verfahren eine weitere heterogen katalysierte Oxidationsstufe anschließen, wie sie für die heterogen
- 10 katalysierte Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure bekannt sind, in die das Produktgemisch des erfindungsgemäßen Verfahrens, gegebenenfalls unter Zusatz von weiterem molekularem Sauerstoff, überführt wird. Im Anschluß daran kann wiederum noch nicht umgesetztes Propan, Propen und/oder Acrolein abgetrennt und
- 15 in die Gasphasenoxidationen rückgeführt werden.
- Die Abtrennung des gebildeten Acrolein und/oder Acrylsäure aus den Produktgasgemischen kann in an sich bekannter Weise erfolgen. In der Regel beträgt der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzielte Propanumsatz ≥ 5 mol%, bzw. $\geq 7,5$ mol.-%. Normalerweise werden jedoch keine Propanumsätze ≥ 20 mol-% erzielt. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere für eine kontinuierliche Durchführung. Bei Bedarf kann auf der Höhe der Katalysatorschüttung B noch zusätzlicher molekularer Sauerstoff zuge düst werden. Im übrigen sind in dieser Schrift Umsatz, Selektivität
- 25 und Verweilzeit, falls nichts anderes erwähnt wird, wie folgt definiert:

30

35

40

45

$$\text{Umsatz an Propan (mol-\%)} = \frac{\text{Molzahl umgesetztes Propan}}{\text{Molzahl eingesetztes Propan}} \times 100$$

$$\text{Selektivität S der Acrolein und/oder Acrylsäurebildung (mol-\%)} = \frac{\text{Molzahl Propan umgesetzt zu Acrolein und/oder Acrylsäure}}{\text{Molzahl umgesetztes Propan}} \times 100$$

$$\text{Verweilzeit (sec)} = \frac{\text{mit Katalysator gefülltes Leervolumen des Reaktors (l)}}{\text{durchgesetzte Menge Reaktionsgasausgangsgemisch}} \times 3600$$

Beispiele

Beispiel 1

5

a) Herstellung einer Multimetalloxidmasse I

In 1,2 kg Wasser wurden bei 80°C 292,4 g Ammoniumheptamolybdat (81,5 Gew.-% MoO_3) gelöst und zu der resultierenden Lösung 742,4 g wäßrige Cobaltnitratlösung (auf die Lösung bezogen 12,5 Gew.-% Co) zugegeben. Die entstandene Lösung wurde unter Rühren auf dem Wasserbad bei 100°C eingedampft, bis eine pastöse Masse entstanden war. Diese wurde in einem Trockenschrank 16 h bei 110°C getrocknet und anschließend in einem luftdurchströmten Muffelofen (60 l Innenvolumen, Luftdurchsatz 500 l/h) wie folgt calciniert: Zunächst wurde mit einer Aufheizrate von 120°C/h von Raumtemperatur (25°C) auf 300°C aufgeheizt. Anschließend wurde die Temperatur von 300°C während 3 h aufrechterhalten und danach wurde mit einer Aufheizrate von 125°C/h die Calcinationstemperatur von 300 auf 550°C erhöht. Diese Temperatur wurde anschließend während 6 h aufrechterhalten. Das so erhaltene Multimetalloxid wurde zerkleinert und als katalytisch aktive Multimetalloxidmasse I der Stöchiometrie $\text{Mo}_1\text{Co}_{0,95}\text{O}_x$ die Kornfraktion mit einem Korngrößtdurchmesser von 0,6 bis 1,2 mm durch Sieben abgetrennt.

25

b) Herstellung einer Multimetalloxidmasse II

1. Herstellung einer Ausgangsmasse

30 50 kg einer Lösung von $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ in wäßriger Salpetersäure (11 Gew.-% Bi, 6,4 Gew.-% HNO_3 , jeweils auf die Lösung bezogen) wurde mit 13,7 kg Ammoniumparawolframat (89 Gew.-% WO_3) versetzt und 1 h bei 50°C gerührt. Die erhaltene Suspension wurde sprühtrocknet und 2 h bei 750°C calciniert. Das so erhaltene vorgebildete calcinierte Mischoxid wurde gemahlen und die Kornfraktion $1 \mu\text{m} \leq d \leq 5 \mu\text{m}$ (d = Korngrößtdurchmesser) ausklassiert. Anschließend wurde die Kornfraktion mit 1 % ihres Gewichtes an feinteiligem (zahlenmittlerer Größtdurchmesser 28 nm) SiO_2 vermennt.

40 2. Herstellung einer Ausgangsmasse 2

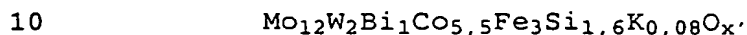
In 104,6 kg Co-Nitratlösung (12,5 Gew.-% Co auf die Lösung bezogen) wurden 48,9 kg $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ gelöst. Die resultierende Lösung wurde zu einer Lösung von 85,5 kg Ammoniumheptamolybdat (81,5 Gew.-% MoO_3) in 240 l Wasser gegeben. Das resultierende Gemisch wurde mit 7,8 kg einer 20 % ihres Gewichtes kolloidales SiO_2 enthaltenden wäßrigen Mischung und 377 g einer 48 Gew.-% KOH

13

enthaltenden wäßrigen Lösung versetzt. Anschließend wurde 3 h gerührt und die dabei resultierende wäßrige Suspension zur Ausgangsmasse 2 sprühgetrocknet.

5 3. Herstellung des Multimetalloxids II

Die Ausgangsmasse 1 wurde mit der Ausgangsmasse 2 in der für ein Multimetalloxid II der Stöchiometrie



erforderlichen Menge vermischt und zu Hohlzylindern mit 3 mm Länge, 5 mm Außendurchmesser und 1,5 mm Wandstärke verpreßt und anschließend wie folgt calciniert. Die Calcination erfolgte im
15 Luft durchströmten Muffelofen (60 l Innenvolumen, 1 l/h Luft pro Gramm Katalysatorvorläufermasse). Mit einer Aufheizrate von 180°C/h wurde zunächst von Raumtemperatur (25°C) auf 190°C aufgeheizt. Diese Temperatur wurde für 1 h aufrechterhalten und dann mit einer Aufheizrate von 60°C/h auf 220°C erhöht. Die 220°C
20 wurden wiederum während 2 h aufrechterhalten, bevor sie mit einer Aufheizrate von 60°C/h auf 260°C erhöht wurde. Die 260°C wurden anschließend während 1 h aufrechterhalten. Danach wurde zunächst auf Raumtemperatur abgekühlt und damit die Zersetzungsphase im wesentlichen abgeschlossen. Dann wurde mit einer Aufheizrate von
25 180°C/h auf 465°C erhitzt und diese Calcinationstemperatur während 4 h aufrechterhalten.
200 g der resultierenden Aktivmasse wurden zerkleinert und die Kornfraktion 0,6 bis 1,2 mm als Multimetalloxidaktivmasse II ausgesiebt.

30

c) Gasphasenkatalytische Oxidation von Propan

Ein Reaktionsrohr (V2A Stahl; 2,5 cm Wandstärke; 8,5 mm Innendurchmesser; elektrisch beheizt) der Länge 1,4 m wurde von unten
35 nach oben auf einem Kontaktstuhl (7 cm Länge) zunächst auf einer Länge von 13 cm mit Quarzsplitt (zahlenmittlerer Größtdurchmesser 1 bis 2 mm) und anschließend auf einer Länge von 42,5 cm mit der Multimetalloxidaktivmasse II sowie daran anschließend auf einer Länge von 42,5 cm mit der Multimetalloxidaktivmasse I beschickt,
40 bevor die Beschickung auf einer Länge von 13 cm mit Quarzsplitt (zahlenmittlerer Größtdurchmesser 1 bis 2 mm) abgeschlossen wurde.

45

14

Das wie vorstehend beschickte Reaktionsrohr wurde auf seiner gesamten Länge auf 430°C aufgeheizt und dann mit 56 Nl/h einer Reaktionsgasausgangsmischung aus 80 Vol-% Propan und 20 Vol-% Sauerstoff von oben nach unten beschickt.

5

Bei einfachem Durchgang wurde ein Produktgasgemisch erhalten, das nachfolgende Charakteristik aufwies:

- Propanumsatz: 10 mol-%
10 Selektivität der Acroleinbildung: 59 mol-%
Selektivität der Acrylsäurebildung: 14 mol-%
Selektivität der Propenbildung: 3 mol-%

Beispiel 2

15

a) Herstellung einer Multimetalloxidmasse I

Die Herstellung der Multimetalloxidmasse I erfolgte wie in Beispiel 1a), die abschließende Calcinationstemperatur betrug jedoch
20 560°C anstelle von 550°C.

b) Herstellung einer Multimetalloxidmasse II

Die Herstellung der Multimetalloxidmasse II erfolgte wie in Beispiel 1b).
25

c) Gasphasenkatalytische Oxidation von Propan

Ein Reaktionsrohr (V2A Stahl; 2,5 cm Wandstärke; 8,5 mm Innendurchmesser; elektrisch beheizt) der Länge 1,4 m wurde von unten nach oben auf einem Kontaktstuhl (7 cm Länge) zunächst auf einer Länge von 18 cm mit Quarzsplit (zahlenmittlerer Größtdurchmesser 1 bis 2 mm) und anschließend auf einer Länge von 42,5 cm mit der Multimetalloxidaktivmasse II sowie daran anschließend auf einer
30 Länge von 42,5 cm mit der Multimetalloxidaktivmasse I beschickt, bevor die Beschickung auf einer Länge von 30 cm mit Quarzsplit (zahlenmittlerer Größtdurchmesser 1 bis 2 mm) abgeschlossen wurde.
35

40 Das wie vorstehend beschickte Reaktionsrohr wurde auf seiner gesamten Länge auf 415°C aufgeheizt und dann mit 56 Nl/h einer Reaktionsgasausgangsmischung aus 80 Vol-% Propan und 20 Vol-% Sauerstoff von oben nach unten beschickt. Der Druck am Reaktionsrohreingang betrug 1,68 bar (absolut). Der Druckabfall längs des
45 Reaktionsrohres betrug 0,27 bar.

15

Bei einfachem Durchgang wurde ein Produktgasgemisch erhalten, das nachfolgende Charakteristik aufwies:

- 5 Propanumsatz: 11,5 mol-%
Selektivität der Acroleinbildung: 66 mol-%
Selektivität der Acrylsäurebildung: 10 mol-%
Selektivität der Propenbildung: 2 mol-%

Beispiel 3

10

a) Herstellung einer Multimetalloxidmasse I

- In 3,6 kg Wasser wurden bei 45°C 877,2 g Ammoniumheptamolybdat (81,5 Gew.-% MoO₃) gelöst und zu der resultierenden Lösung
15 2227,2 g wäßrige Cobaltnitratlösung (auf die Lösung bezogen 12,5 Gew.-% Co) zugegeben.

- Die entstandene klare, rotgefärbte Lösung wurde in einem Sprüh-
trockner der Fa. Niro bei einer Eingangstemperatur von 330 bis
20 340°C und einer Ausgangstemperatur von 110°C sprühgetrocknet (A/S Niro Atomizer transportable Minor-Anlage). 450 g des erhaltenen Sprühpulvers wurden während 40 min mit 75 ml H₂O verknetet (1-1-Kneter vom Typ Sigmaschaufel-Kneter der Fa. Werner & Pfleiderer) und in einem Umlufttrockenschrank 16 h bei 110°C getrocknet.
25 Anschließend wurde das getrocknete Pulver in einem von Luft durchströmten, rotierenden (15 Umdrehungen/min) Quarzrundkolben (Innenvolumen: 2 l, Luftdurchsatz: konstant 250 l/h) wie folgt calciniert (Klappofenbeheizung):

- 30 Zunächst wurde mit einer Aufheizrate von 180°C/h von Raumtemperatur (25°C) auf 225°C aufgeheizt. Anschließend wurde die Temperatur von 225°C während 0,5 h aufrechterhalten und danach wurde mit einer Aufheizrate von 60°C/h die Calcinationstemperatur von 225°C auf 300°C erhöht. Diese Temperatur wurde anschließend während 3 h
35 aufrechterhalten. Danach wurde mit einer Aufheizrate von 125°C/h die Calcinationstemperatur von 300 auf 550°C erhöht. Diese Temperatur wurde anschließend während 6 h aufrechterhalten.

- Das so erhaltene Multimetalloxid wurde zerkleinert und als katalytisch aktive Multimetalloxidmasse I der Stöchiometrie Mo₁Co_{0,95}O_x die Kornfraktion mit einem Korngrößtdurchmesser von 0,6 bis 1,2 mm durch Sieben abgetrennt.

45

16

b) Herstellung einer Multimetalloxidmasse II

Die Herstellung der Multimetalloxidmasse II erfolgte wie in Beispiel 1b).

5

c) Gasphasenkatalytische Oxidation von Propan

Ein Reaktionsrohr (V2A Stahl; 2,5 cm Wandstärke; 8,5 mm Innendurchmesser; elektrisch beheizt) der Länge 1,4 m wurde von unten nach oben auf einem Kontaktstuhl (7 cm Länge) zunächst auf einer Länge von 18 cm mit Quarzsplitt (zahlenmittlerer Größtdurchmesser 1 bis 2 mm) und anschließend auf einer Länge von 42,5 cm mit der Multimetalloxidaktivmasse II sowie daran anschließend auf einer Länge von 42,5 cm mit der Multimetalloxidaktivmasse I beschickt, bevor die Beschickung auf einer Länge von 30 cm mit Quarzsplitt (zahlenmittlerer Größtdurchmesser 1 bis 2 mm) abgeschlossen wurde.

Das wie vorstehend beschickte Reaktionsrohr wurde auf seiner gesamten Länge auf 390°C aufgeheizt und dann mit 84 Nl/h einer Reaktionsgasausgangsmischung aus 80 Vol-% Propan und 20 Vol-% Sauerstoff von oben nach unten beschickt. Der Druck am Reaktionsrohreingang betrug 2,7 bar (absolut). Der Druckabfall längs des Reaktionsrohres betrug 0,35 bar.

25

Bei einfachem Durchgang wurde ein Produktgasgemisch erhalten, das nachfolgende Charakteristik aufwies:

Propanumsatz: 9,0 mol-%
Selektivität der Acroleinbildung: 69 mol-%
Selektivität der Acrylsäurebildung: 10 mol-%
Selektivität der Propenbildung: 1 mol-%

30

Beispiel 4

35

a) Herstellung einer Multimetalloxidmasse I

In 1,5 kg Wasser wurden bei 45°C 929,3 g Ammoniumheptamolybdat (81,5 Gew.-% MoO₃) gelöst. Ferner wurden in 1,5 kg Wasser bei 95°C bis 98°C 80,8 g Ammoniumparawolframat (89,04 Gew.-% WO₃) gelöst und anschließend auf 45°C abgekühlt. Beide Lösungen wurden bei 45°C vereinigt und mit einer ebenfalls 45°C aufweisenden wäßrigen Cobaltnitratlösung (auf die Lösung bezogen 12,5 Gew.-% Co) versetzt.

45

17

Die dabei entstandene klare, rotgefärbte Lösung wurde in einem Sprühtrockner der Fa. Niro bei einer Eingangstemperatur von 320°C und einer Ausgangstemperatur von 110°C sprühgetrocknet (A/S Niro Atomizer transportable Minor-Anlage). 450 g des erhaltenen Sprüh-
5 pulvers wurden während 40 min mit 85 ml H₂O verknetet (1-l-Kneter vom Typ Sigmaschaufel-Kneter der Fa. Werner & Pfleiderer) und in einem Umlufttrockenschrank 16 h bei 110°C getrocknet. Anschließend wurde die getrocknete Masse in einem luftdurchströmten Muffelofen (Innenvolumen: 60 l, Luftdurchsatz: konstant 500 l/h) wie folgt
10 calciniert.

Zunächst wurde mit einer Aufheizrate von 120°C/h von Raumtemperatur (25°C) auf 300°C aufgeheizt. Anschließend wurde die Temperatur von 300°C während 3 h aufrecht erhalten und danach wurde mit einer
15 Aufheizrate von 125°C/h die Calcinationstemperatur von 300°C auf 567°C erhöht. Diese Temperatur wurde anschließend während 6 h aufrecht erhalten.

Das so erhaltene Multimetalloxid wurde zerkleinert und als katalytisch aktive Multimetalloxidmasse I der Stöchiometrie
20 $\text{Co}_{0,95}\text{Mo}_{0,95}\text{W}_{0,05}\text{O}_x$ die Kornfraktion mit einem Korngrößtdurchmesser von 0,6 bis 1,2 mm durch Sieben abgetrennt.

b) Herstellung einer Multimetalloxidmasse II
25

Die Herstellung der Multimetalloxidmasse II erfolgte wie in Beispiel 1b).

c) Gasphasenkatalytische Oxidation von Propan
30

Ein Reaktionsrohr (V2A Stahl; 2,5 cm Wandstärke; 8,5 mm Innendurchmesser; elektrisch beheizt) der Länge 1,4 m wurde von unten nach oben auf einem Kontaktstuhl (7 cm Länge) zunächst auf einer Länge von 18 cm mit Quarzsplit (zahlenmittlerer Größtdurchmesser
35 1 bis 2 mm) und anschließend auf einer Länge von 42,5 cm mit der Multimetalloxidaktivmasse II sowie daran anschließend auf einer Länge von 42,5 cm mit der Multimetalloxidaktivmasse I beschickt, bevor die Beschickung auf einer Länge von 30 cm mit Quarzsplit (zahlenmittlerer Größtdurchmesser 1 bis 2 mm) abgeschlossen
40 wurde.

Das wie vorstehend beschickte Reaktionsrohr wurde auf seiner gesamten Länge auf 395°C aufgeheizt und dann mit 98 Nl/h einer Reaktionsgasausgangsmischung aus 80 Vol-% Propan und 20 Vol-%
45 Sauerstoff von oben nach unten beschickt. Der Druck am Reaktions-

18

rohreingang betrug 2,69 bar (absolut). Der Druckabfall längs des Reaktionsrohres betrug 0,36 bar.

Bei einfachem Durchgang wurde ein Produktgasgemisch erhalten, das 5 nachfolgende Charakteristik aufwies:

Propanumsatz: 8,2 mol-%

Selektivität der Acroleinbildung: 67 mol-%

Selektivität der Acrylsäurebildung: 11 mol-%

10

Selektivität der Propenbildung: 1 mol-%

15

20

25

30

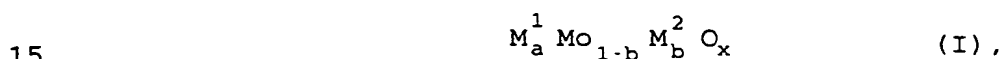
35

40

45

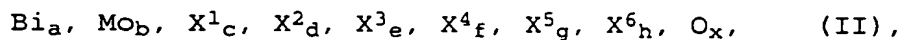
Patentansprüche

1. Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propan zu Acrolein und/oder Acrylsäure, bei dem man ein aus Propan, molekularem Sauerstoff und gegebenenfalls Inertgas bestehendes Reaktionsgasausgangsgemisch bei einer Temperatur von 300 bis 500°C über einen Festbettkatalysator führt, dadurch gekennzeichnet, daß der Festbettkatalysator aus zwei räumlich aufeinanderfolgend angeordneten Katalysatorschüttungen A, B besteht, mit der Maßgabe, daß die Aktivmasse der Schüttung A wenigstens ein Multimetalloxid der allgemeinen Formel I



- mit M^1 = Co, Ni, Mg, Zn, Mn und/oder Cu,
 M^2 = W, V, Te, Nb, P, Cr, Fe, Sb, Ce, Sn und/oder La,
 a = 0,5 bis 1,5,
 b = 0 bis 0,5
 x = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in I bestimmt wird,

- und die Aktivmasse der Schüttung B wenigstens ein Multimetalloxid der allgemeinen Formel II



- mit X^1 = W, V und/oder Te,
 X^2 = Erdalkalimetall, Co, Ni, Zn, Mn, Cu, Cd, Sn und/oder Hg,
 X^3 = Fe, Cr und/oder Ce,
 X^4 = P, As, Sb und/oder B,
 X^5 = Alkalimetall, Tl und/oder Sn,
 X^6 = seltenes Erdmetall, Ti, Zr, Nb, Ta, Re, Ru, Rh, Ag, Au, Al, Ga, In, Si, Ge, Th und/oder U,
 a' = 0,01 bis 8,
 b' = 0,1 bis 30,
 c' = 0 bis 20,
 d' = 0 bis 20,
 e' = 0 bis 20,
 f' = 0 bis 6,

$g' = 0$ bis 4,
 $h' = 0$ bis 15,
 $x' =$ eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit
der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in II
bestimmt wird,

5

ist, und wobei das Reaktionsgasausgangsgemisch aus ≥ 50 Vol.-%
Propan, ≥ 15 Vol.-% O_2 und 0 bis 35 Vol.-% Inertgas besteht
und die Katalysatorschüttungen A, B in der Abfolge erst A,
dann B, durchströmt.

10

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
Temperatur 325 bis 450°C beträgt.

15 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
Temperatur 350 bis 420°C beträgt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekenn-
zeichnet, daß das Reaktionsgasausgangsgemisch ≥ 60 Vol.-%
Propan enthält.

20

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekenn-
zeichnet, daß das Reaktionsgasausgangsgemisch ≥ 70 Vol.-%
Propan enthält.

25

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekenn-
zeichnet, daß das Reaktionsgasausgangsgemisch ≥ 20 Vol.-% O_2
enthält.

30 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man es kontinuierlich durchführt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekenn-
zeichnet, daß das Molverhältnis von Propan zu molekularem
Sauerstoff im Reaktionsgasausgangsgemisch < 5 beträgt.

35

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekenn-
zeichnet, daß das Verhältnis der Schüttvolumina der beiden
Katalysatorschüttungen A, B 1:5 bis 5:1 beträgt.

40

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekenn-
zeichnet, daß der Reaktionsdruck > 1 bar beträgt.

45

Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von
Propan zu Acrolein und/oder Acrylsäure

5 Zusammenfassung

Ein Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation,
bei dem man ein aus Propan, molekularem Sauerstoff und gegebenen-
falls Inertgas bestehendes Reaktionsgasausgangsgemisch bei einer
10 Temperatur von 300 bis 500°C über einen Festbettkatalysator führt.

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No

PCT/EP 98/06301

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07C45/33 C07C47/22 C07C51/215 C07C57/04 B01J23/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07C B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9018 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A41, AN 90-135680 XP002097342 & JP 02 083348 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO LTD), 23 March 1990 see abstract	1-10
A	EP 0 575 897 A (BASF AG) 29 December 1993 see claims	1
A	US 5 191 116 A (YAMAMATSU SETSUO ET AL) 2 March 1993 see tables 1-3	1
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 March 1999

Date of mailing of the international search report

31/03/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tlx. 31-651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bonnevalle, E